

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075694 A1

(51) 国際特許分類: **C22C 38/00**, 38/14, 38/58

[JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目
5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008542

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

(74) 代理人: 上羽秀敏, 外(UEBA, Hidetoshi et al.); 〒
5300043 大阪府大阪市北区天満 2 丁目 2 番 1 号 角野
ビル 2 階 インテリクス国際特許事務所 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-028635 2004 年 2 月 4 日 (04.02.2004) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住
友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区
北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国についてのみ): 櫛田和代 (KUSHIDA,
Kazuyo) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒6610013
兵庫県尼崎市栗山町一丁目 8 番 1 0 号 3 0 1 号室
Hyogo (JP).

(72) 発明者: 櫛田隆弘 (死亡).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村朋彦
(OMURA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪
市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式
会社内 Osaka (JP). 沼田光裕 (NUMATA, Mitsuhiro)

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STEEL PRODUCT FOR LINE PIPE EXCELLENT IN RESISTANCE TO HIC AND LINE PIPE PRODUCED BY
USING THE STEEL PRODUCT

(54) 発明の名称: 耐 H I C 性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプ

(57) Abstract: A steel product for a line pipe, which has a chemical composition, in mass %, that C: 0.03 to 0.15 %, Si: 0.05 to 1.0 %, Mn: 0.5 to 1.8 %, P: 0.015 % or less, S: 0.004 % or less, O: 0.01 % or less, N: 0.007 % or less, Sol.Al: 0.01 to 0.1 %, Ti: 0.024 % or less, Ca: 0.0003 to 0.02 %, and the balance: Fe and impurities, characterized in that TiN being present in the steel product as an inclusion has a size of 30 μ m or less. The above steel product for a line pipe is so excellent in the resistance to HIC that it exhibits a cracked area ratio of 3 % or less in a HIC test specified in the specification.

(57) 要約: 本発明によるラインパイプ用鋼材は、組成が質量%にて、C: 0.03~0.15%、Si: 0.05~1.0%、Mn: 0.5~1.8%、P: 0.015%以下、S: 0.004%以下、O: 0.01%以下、N: 0.007%以下、Sol. Al: 0.01~0.1%、Ti: 0.024%以下、Ca: 0.0003~0.02%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、鋼中に介在物として存在するTiNの大きさが30 μ m以下である。本発明によるラインパイプ用鋼材は、耐HIC性に優れ、割れ面積率を3%以内に抑えることができる。



WO 2005/075694 A1

明 細 書

耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造される
ラインパイプ

技術分野

[0001] 本発明は、ラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプに関し、さらに詳しくは、耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプに関する。

背景技術

[0002] 近年生産される原油や天然ガスは、湿潤な硫化水素(H_2S)を含む。そのため、原油や天然ガスを掘削するために使用される油井管や、掘削された原油や天然ガスを搬送するラインパイプでは、硫化水素に起因した水素脆化が問題となる。水素脆化には、静的な外部応力下で鋼材に生じる硫化水素割れ(Sulfide Stress Cracking:以下、SSCと称する)と、外部応力のない状態で鋼材に生じる水素誘起割れ(Hydrogen Induced Cracking:以下、HICと称する)とがある。

[0003] 油井管は、その端部がネジ継手構造になっている。複数の油井管はネジ継手構造により互いに連結され、油井又はガス井の鉛直方向に組み立てられる。このとき、油井管には自重による引張応力が掛かる。そのため、油井管は特に、耐SSC性を要求される。近年の油井の高深度化に伴い、油井管はさらなる耐SSC性を要求されている。耐SSC性を改善するための対策としては、鋼の清浄化、鋼材組織のマルテンサイト比率の拡大、鋼材組織の微細化等がある。

[0004] 一方、複数のラインパイプは、溶接により互いに連結され、原則として水平方向に組み立てられる。そのため、ラインパイプには、油井管のように静的な応力が掛からない。よって、ラインパイプは耐HIC性を要求される。

[0005] HICは、圧延により延伸したMnSと母材との界面に集積した侵入水素が分子状水素になるときのガス圧により発生すると考えられる。そこで、ラインパイプの耐HIC性の向上を目的として、従来より以下の2つの耐HIC対策(第1及び第2の耐HIC対策)が講じられている。これらの耐HIC対策は多数報告されており、たとえば、特開平6-

271974号公報, 特開平6-220577号公報, 特開平6-271976号公報, 特開平9-324216号公報で報告されている。

[0006] 第1の耐HIC対策は、鋼の水素脆化に対する抵抗性を向上させるものである。具体的には以下に示す対策である。

(1) 鋼を高純度化及び高清浄化する。具体的には、製鋼段階でSをできるだけ低減することにより、鋼中のMnSの量を低減する。

(2) マクロ中心偏析を低減する。

(3) Caを添加することにより、硫化物系介在物(A系介在物)の形態を制御する。具体的には、Ca処理により、硫化物系介在物の形態をMnSから熱間圧延時に延伸しにくいCaSにする。

(4) 制御圧延及び圧延後の加速冷却により組織を制御する。具体的には、鋼管用原板を圧延するときに制御圧延及び加速冷却を適用する。これにより原板の金属組織を均一にでき、水素脆化に対する抵抗を増大できる。

(5) 鋼中のMn偏析及びP偏析を低減する。

(6) 鋼中のアルミナ等のB系介在物を低減する。

[0007] これらの第1の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材の具体的な製造方法は、多数報告されており、たとえば、特開2003-13175号公報, 特開2000-160245号公報で報告されている。

[0008] 第2の耐HIC対策は、鋼中への水素の侵入を防止するものである。具体的には以下に示す対策である。

(7) Cuを添加することにより、湿潤硫化水素環境における鋼中への水素の侵入を防止する。

(8) インヒビター(腐食抑制剤)を添加する、又は皮膜処理を施すことにより、鋼中への水素の侵入を防止する。

[0009] しかしながら、上述した周知の耐HIC対策を施したラインパイプにも、依然としてHICが発生する。そのため、耐HIC性のさらなる改善が試みられている。

発明の開示

[0010] 本発明の目的は、より一層の耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材

を用いて製造されるラインパイプを提供することである。具体的には、割れ面積率(Crack Area Ratio)が3%以下であるラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプを提供することである。

[0011] 本発明者らは、周知の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材に発生したHICの起点を調査した結果、TiNがHICの起点になっていることを新たに見出した。

[0012] TiNがHICの起点になるのであれば、TiNを鋼中に生成させないようにすればよい。つまり、Tiを鋼に添加しなければよい。しかしながら、Tiは、靱性を低下させる元素である鋼中のNをTiNとして固定し、鋼の靱性を改善する効果を有するため、通常は添加される。そこで、発明者らは、TiNを生成させないようにするのではなく、TiNを小さくすることで、耐HIC性を向上できるのではないかと考え、そのことを確認した。TiNの大きさの異なる複数の鋼材を用いて割れ面積率CARを求めた結果を用いて、TiNを小さくすれば耐HIC性が向上することを以下に詳細に説明する。

[0013] 図1は、HIC試験を実施して求めた、鋼中のTiNの大きさに対する割れ面積率CARを示す図である。ここで、割れ面積率CARとは、式(1)により求められる。一般的に、ラインパイプ用鋼材では、割れ面積率CARが小さいほど、耐HIC性に優れているとされる。

[0014] 割れ面積率CAR＝試験片に発生したHICの面積／試験片の面積 (1)

[0015] しかしながら、周知の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材において、割れ面積率CARをどの程度にすれば、耐HIC性がさらに改善されるかということについては必ずしも明確ではなかった。そこで本発明者らは、割れ面積率CARを3%以下にするという従来よりも厳しい基準を満たすことを目標とした。

[0016] 表1は図1の供試材の組成を示す。表1に示すとおり、ほぼ同じ組成を有する供試材X1～X4をそれぞれ180kg溶製し、1250℃に加熱して熱間鍛造した後、焼入焼戻処理により、各鋼材の降伏強度をほぼ65ksiに調整した。このとき、表1に示すように、溶製時におけるスラグ中のCa添加量と、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値と、鑄造時の冷却速度とを供試材X1～X4ごとに変化させた。供試材ごとにTiNの大きさを変えるためである。

[表1]

鋼	組成（残部Fe及び不純物 単位は質量%）										製造条件		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)
X1	0.06	0.19	1.06	0.006	0.0019	0.041	0.006	0.015	0.0041	0.0036	0.24	0.9	200
X2	0.05	0.24	1.25	0.008	0.0034	0.015	0.016	0.016	0.0034	0.0042	0.35	1.4	240
X3	0.04	0.17	1.25	0.008	0.0026	0.021	0.003	0.016	0.0036	0.0043	0.21	1.3	250
X4	0.06	0.19	1.09	0.009	0.0031	0.048	0.008	0.015	0.0034	0.0041	0.22	1.3	50

- [0017] 製造した各供試材X1～X4から厚さ10mm、幅20mm、長さ100mmの試験片を5つ加工し、各試験片の表面に表出したTiNの大きさを測定した。具体的には、試験片の表面のうち、鍛造方向にほぼ平行な表面上の1mm²の領域を5視野観察した。観察には、倍率を100倍に設定したSEM（走査型電子顕微鏡）を用いた。観察したそれぞれの視野でTiNを大きいものから10個選択し、選択したTiNの長径を測定した。このとき、図2に示すように、TiNと母材との界面上の異なる2点を結ぶ直線のうち、最大のものをTiNの長径とした。TiNの大きさは、測定した長径の平均値（50個のTiNの長径の平均値）とした。また、TiNはEDX（エネルギー分散型X線マイクロアナライザ）により同定した。
- [0018] TiNの大きさを測定後、HIC試験を実施した。HIC試験では、1atmの硫化水素を飽和させた25°Cの0.5%酢酸＋5%食塩水中に各試験片を96時間浸漬した。浸漬後、各試験片中に発生したHICを超音波探傷法により測定し、式(1)に基づいて割れ面積率CARを求めた。
- [0019] HIC試験の結果から、TiNが小さい程、割れ面積率CARは減少することが判明した。特に、TiNの大きさが30μm以下の場合、割れ面積率CARが3%以下であることが判明した。よって、ラインパイプ用鋼材中のTiNを小さくすれば、耐HIC性が向上すると考えられる。特にTiNの大きさを30μm以下にすることで、耐HIC性に優れているとされるラインパイプ用鋼材を得られると考えられる。
- [0020] そこで、発明者らは、これらの知見に基づいて以下の本発明を完成させた。
- [0021] 本発明による耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材は、質量%で、C:0.03～0.15%、Si:0.05～1.0%、Mn:0.5～1.8%、P:0.015%以下、S:0.004%以下、O（酸素）:0.01%以下、N:0.007%以下、Sol. Al（酸可溶Al:鋼中に固溶したAl）:0.01～0.1%、Ti:0.024%以下、Ca:0.0003～0.02%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、鋼材中に介在物として存在するTiNの大きさが30μm以

下である。

[0022] ここで、TiNはTiとNの含有比率がモル%で1:1である必要はなく、好ましくは、TiNは質量%でTiを50%以上含有する。また、TiNはTi及びNの他に、C、Nb、V、Cr、Mo等を含含有してもよい。なお、TiNはEDX等の成分分析法を用いることにより同定できる。

[0023] また、ここでいうTiNの大きさは、以下の方法で求めることができる。まず、ラインパイプ用鋼材の圧延方向(又は鍛造方向)にほぼ平行な断面上の 1mm^2 の領域を5視野観察する。観察には倍率を100倍に設定したSEMを用いる。観察したそれぞれの視野ごとに、表出しているTiNを大きいものから10個選定する。選定されたTiNの長径を測定し、測定した長径の平均値(つまり50個のTiNの長径の平均値)をTiNの大きさとする。なお、長径とは図2に示す通り、TiNと母材との界面上の異なる2点を結ぶ直線のうち、最大のものをいう。

[0024] 好ましくは、本発明によるラインパイプ用鋼材はさらに、Cu:0.1〜0.4%、Ni:0.1〜0.3%のうちの1種以上を含有する。

[0025] Cu、Niは鋼中への水素の侵入を阻止する。そのため、これらの元素のうちの1種以上を添加することでラインパイプ用鋼材の耐HIC性を向上できる。

[0026] 好ましくは、本発明によるラインパイプ用鋼材はさらに、Cr:0.01〜1.0%、Mo:0.01〜1.0%、V:0.01〜0.3%、B:0.0001〜0.001%、Nb:0.003〜0.1%のうちの1種以上を含有する。

[0027] 鋼を強化する元素であるCr、Mo、V、B、Nbのうちの1種以上を添加することで、ラインパイプ用鋼材の強度を高めることができる。なお、これらの元素添加は、TiNの大きさを小さくすることで得られる耐HIC性の効果に影響を及ぼさない。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]鋼中のTiNの大きさに対する割れ面積率CARを示す図である。

[図2]本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材中のTiNの形状を示す概略図である。

[図3A]従来のラインパイプ用鋼材中の介在物の形状を示す模式図である。

[図3B]本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材中の介在物の形状を示す模

式図である。

[図4]本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材の溶鋼過程での溶鋼中の介在物の形状を示す模式図である。

[図5]図3B中のAl-Ca-Ti系複合介在物の形状を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して詳しく説明する。

[0030] 1. 化学組成

本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材は、以下の組成を有する。以降、合金元素に関する%は質量%を意味する。

[0031] C:0.03～0.15%

Cは鋼の強化に有効な元素である。ラインパイプに必要な強度を保持するためにCの含有量の下限を0.03%とする。一方、Cの過剰な添加はラインパイプの溶接部の硬度を上昇させる。溶接部の硬度が上昇すると、SSCが生じ難いラインパイプであってもSSCが起りやすくなる。したがって、Cの含有量の上限を0.15%とする。好ましいCの含有量は0.05～0.13%である。

[0032] Si:0.05～1.0%

Siは鋼の脱酸に有効な元素であり、Siの含有量を0.05%未満とするとその効果が乏しい。そのため、Siの含有量の下限値を0.05%とする。一方、過剰にSiを添加すると、鋼の靱性が低下する。そのため、Siの含有量の上限を1.0%とする。好ましいSiの含有量は0.1～0.3%である。

[0033] Mn:0.5～1.8%

Mnは鋼の強化に有効な元素である。ラインパイプに必要な強度を保持するために、Mnの含有量の下限を0.5%とする。一方、Mnを過剰に添加すると、Mnの偏析が顕著になる。Mn偏析部では、HICの発生原因となり得る硬化組織が形成される。よって、Mnの含有量の上限を1.8%とする。好ましいMnの含有量は0.8～1.6%である。

[0034] P:0.015%以下

Pは不純物であり、中心偏析を助長し、耐HIC性を劣化させる。そのため、Pの含有

量はなるべく低い方が好ましい。したがって、Pの含有量を0.015%以下に制限する。

[0035] S:0.004%以下

Sは不純物である。溶鋼中でSの濃度を高めると、TiNを形成するNの含有量を低減する効果があるものの、鋼中でMnSとなり、耐HIC性を低下させる。そのためSの含有量は低い方が好ましい。したがって、Sの含有量は0.004%以下に制限する。好ましくは、0.003%以下に制限する。

[0036] O:0.01%以下

Oは不純物であり、鋼の清浄度を下げる。その結果、耐HIC性を低下させる。そのため、Oの含有量は、なるべく低い方が好ましい。したがって、Oの含有量を0.01%以下に制限する。好ましくは0.005%以下に制限する。

[0037] N:0.007%以下

Nは不純物であり、鋼に固溶することにより靱性を低下させる。また、TiNとして介在物となる場合も、HICの起点となり、耐HIC性を低下させる。そのため、Nの含有量はなるべく低い方が好ましい。したがって、Nの含有量は0.007%以下に制限する。好ましくは0.005%以下に制限する。

[0038] Ti:0.024%以下

TiはNを単独で固溶させずにTiNとして析出させ、靱性を向上させる。一方、Tiの過剰な添加によりTiNは大きくなり、HICの発生起点となる。したがって、Tiの含有量の上限を0.024%とする。Tiの含有量の好ましい下限は0.005%であり、好ましい上限は0.018%である。

[0039] Ca:0.0003〜0.02%

CaはHICの発生起点となるMnSの形態を球状に制御し、HICの発生を抑制する。さらに、後述するように、Alとの相乗作用でTiNを小さくする。一方、Caの過剰な添加は、鋼の清浄度を低下させ、かえって耐HIC性を劣化させる。したがって、Caの含有量は、0.0003〜0.02%とする。好ましくは、0.002〜0.015%とする。

[0040] sol. Al:0.01〜0.1%

Alは、鋼の脱酸に必要な元素である。さらに、後述するように、Caとの相乗作用で

TiNを小さくする。これらの効果を発揮するためにsol. Alの含有量の下限を0.01%とする。一方、Alを過剰に添加すると、鋼の清浄度及び靱性が低下し、かえって耐HIC性が劣化する。そのため、sol. Alの含有量の上限値を0.1%とする。好ましくは、sol. Alの含有量を0.02～0.05%とする。

[0041] なお、残部はFeで構成されるが、製造過程の種々の要因により不純物が含まれることもあり得る。

[0042] 本実施の形態によるラインパイプ用鋼材はさらに、必要に応じてCu、Niのうち1種以上を含有する。Cu、Niは耐HIC性を高めるのに有効な元素である。以下、各元素について説明する。

[0043] Cu:0.1～0.4%

Cuは硫化水素環境での耐食性を高める。具体的には鋼中に水素が侵入するのを防止する。そのため、HICの発生及び伝搬を抑制する。ただし、過剰に添加すると鋼の溶接性を悪化させる。また、高温で溶融し粒界強度を下げるため、熱間圧延時に割れを発生させやすくする。したがって、Cuの含有量は0.1～0.4%とする。

[0044] Ni:0.1～0.3%

NiもCuと同様に耐硫化水素環境での耐食性を高める。また、鋼の強度及び靱性も高める。ただし、過剰に添加しても効果が飽和する。したがって、Niの含有量は0.1～0.3%である。

[0045] 本実施の形態によるラインパイプ用鋼材はさらに、必要に応じてCr、Mo、Nb、V及びBのうち1種以上を含有する。Cr、Mo、Nb、V及びBは鋼の強度を上げる効果を有する元素である。以下、各元素について具体的に説明する。

[0046] Cr:0.01～1.0%

CrはC値の低い鋼の強度を上げるために有効な元素である。ただし、過剰な添加は溶接性及び溶接部の靱性が低下する。したがって、Crの含有量は0.01～1.0%とする。

[0047] Mo:0.01～1.0%

Moは強度及び靱性を向上させるのに有効な元素である。ただし、過剰に添加すると、かえって靱性が低下し、溶接性が悪化する。したがって、Moの含有量は0.01～

1. 0%とする。好ましくは、0.01〜0.5%とする。

[0048] Nb:0.003〜0.1%

V:0.01〜0.3%

Nb及びVはともに鋼を細粒化して靱性を向上させ、また炭化物を析出させることで鋼の強度を向上させる。ただし、過剰に添加すると溶接部の靱性を低下させる。したがって、Nbの含有量は0.003〜0.1%、好ましくは0.01〜0.03%とし、Vの含有量は0.01〜0.3%、好ましくは0.01〜0.1%とする。

[0049] B:0.0001〜0.001%

Bは鋼の焼入性を向上させ、鋼の高強度化に有効である。この効果を得るために、Bの含有量の下限値を0.0001%とする。一方、過剰に添加するとこの効果は飽和するため、Bの含有量の上限値を0.001%とする。

[0050] 2. 製造方法

本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法の1つとして、本発明者らは、鋼中にAl-Ca-Ti系複合介在物を生成させることで、鋼中のTiNを小さくできることを見出した。従来の製造方法では、図3Aに示すように鋼中に複数のTiNが生成されるが、発明者らが見出した製造方法では、図3Bに示すように鋼中に微細なAl-Ca-Ti系複合介在物と従来よりも小さいTiNとが生成される。以下、本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法を説明する。

[0051] 本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法では、図4に示すように、溶鋼段階で微細なAl-Ca系酸硫化合物を多数生成する。Al-Ca系酸硫化合物は溶鋼中への溶解度が極めて小さく、溶鋼中で微細分散する。

[0052] 続いて、溶鋼を冷却する。このとき図3Bに示すようにAl-Ca-Ti系複合介在物及びTiNが生成される。Al-Ca-Ti系複合介在物は、図5に示すように、溶鋼段階で生成されたAl-Ca系酸硫化合物と、その表面を覆うTiN(以下、TiN膜と称する)で構成される。すなわち、溶鋼の冷却中にAl-Ca系酸硫化合物の表面にTiN膜が生成された結果、Al-Ca系酸硫化合物はAl-Ca-Ti系複合介在物になる。このAl-Ca-Ti系複合介在物はほぼ球状で、長径が3 μ m程度である。

[0053] このように、従来の図3A中のTiNの一部が、本実施の形態ではTiN膜としてAl-C

a系酸硫化物を覆い、Al-Ca-Ti系複合介在物に含まれる。そのため、図3Bに示すように鋼中に析出するTiNは従来よりも小さくなる。

[0054] 以上のようにAl-Ca-Ti系複合介在物を生成することでTiNを小さくするためには、以下の製造条件(A)～(C)を満足すればよい。

[0055] (A) Al-Ca系酸硫化物中のCaの濃度がAlの濃度と同程度である場合に、Al-Ca-Ti系複合介在物が生成しやすい。よって、Al-Ca系酸硫化物のCaの濃度をAlの濃度と同程度にするために、溶鋼段階でCaを純分で0.1～0.3kg/ton添加するのが良い。なお、Caの添加は純Caを用いてもよいし、CaSi等のCa合金を用いても良い。また、添加速度、取鍋形状等は問わない。

[0056] (B) 溶鋼段階で生成される複数のAl-Ca系酸硫化物の各々の組成を平均化するために、溶鋼段階においてスラグ組成を制御するのが好ましい。具体的には、スラグ中のCaO/Al₂O₃重量比を1.2～1.5とするのが良い。

[0057] (C) casting時の冷却速度は遅い方が好ましく、1500～1000℃間の冷却速度は500℃/分以下とするのが好ましい。Al-Ca系酸硫化物の周辺にTiが拡散し、TiN膜が生成する時間を確保するためである。

[0058] casting後のラインパイプへの加工工程(圧延工程等)は、従来の加工工程と同じである。すなわち、スラブ等の鋼片を熱間圧延して得られた鋼板を溶接加工してラインパイプ(溶接管)を製造する。又は、鋼塊を分塊圧延等することで得られたビレット、又は連続 casting法により得られたビレットを素材として傾斜ロール穿孔圧延機等により継目無ラインパイプを製造する。

[0059] なお、上記の製造条件(A)～(C)のいずれかが満たされなくても、他に制御すべき製造条件を追加すれば、鋼中のTiNを30μm以下とすることができる。

[0060] たとえば、Tiの添加量やNの添加量を低減するプロセスや、粗大なTiNを除去するプロセス等の製造条件を追加してもよい。粗大なTiNを除去するプロセスでは、たとえば、タンディッシュヒータ等により溶鋼温度を上昇させて、粗大なTiNを浮上分離する。

実施例 1

[0061] 組成及び鋼中のTiNの大きさが表2の値である本発明鋼及び比較鋼のラインパイ

ブ(溶接管)を製造し、各鋼材の割れ面積率CAR及び降伏応力YS (Yield Stress)を調査した。

[表2]

		組成 (残部Fe及び不純物 単位は質量%)													製造条件				YS (MPa)	TiN (μm)	CAR (%)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Cr	Mo	Nb	V	B	Cu	Ni				Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
本 発 明 鋼	NO																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															</

*は好ましい製造条件範囲外

- [0062] 本発明鋼1〜14は以下のように製造した。初めに、表2中の製造条件(Ca添加量、スラグ組成、冷却速度)の溶鋼を連続铸造してスラブを製造した。製造したスラブを1050〜1200℃に加熱後、熱間圧延により15〜20mmの鋼板とした。さらに鋼板を焼入焼戻処理した後、溶接加工によりラインパイプに製造した。焼入焼戻処理では、850〜950℃に加熱後水冷し、さらに500℃〜700℃に加熱後放冷した。
- [0063] 製造した本発明鋼から厚さ10mm、幅20mm、長さ100mmの試験片をそれぞれ加工し、各試験片中のTiNの大きさを測定した。具体的には、各試験片の表面を樹脂埋表面研磨後、SEM(走査型電子顕微鏡)を用い、100倍の倍率で試験片ごとに 1mm^2 の領域を5視野観察した。それぞれの視野でTiNを大きいものから10個選択し、選択したTiNの長径を測定し、測定した長径の平均をTiNの大きさとした。
- [0064] 本発明鋼1〜14のTiNの大きさは本発明で規定する $30\mu\text{m}$ よりも小さい値となった。
- [0065] 比較鋼A〜Fは、化学組成は本発明鋼と同様である。しかしながら、製造条件(A)〜(C)のいずれかが不適切であるため、TiNの大きさが本発明で規定する $30\mu\text{m}$ よりも大きくなった。具体的には、比較鋼A及びEは、冷却速度が $500^\circ\text{C}/\text{分}$ よりも速く、比較鋼B及びFは、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比(スラグ組成)が1.2〜1.5の範囲外であった。比較鋼DはCa添加量が $0.1\text{kg}/\text{ton}$ 未満であった。また、比較鋼Cはスラグ組成及びCa添加量の製造条件を満足していなかった。その他の製造工程は本発明鋼1〜14と同じであった。なお、TiNの大きさの測定方法は本発明鋼の場合と同じである。
- [0066] [耐HIC性及び強度の評価試験]
- 本発明鋼及び比較鋼から加工した試験片(厚さ10mm、幅20mm、長さ100mm)を用いてHIC試験を行った。HIC試験では、1atmの硫化水素を飽和させた 25°C の0.5%酢酸+5%食塩水中に各試験片を96時間浸漬した。試験後の各試験片に発生したHICの面積を超音波探傷法により測定し、式(1)より割れ面積率CARを求めた。なお、式(1)中の試験片の面積は $20\text{mm} \times 100\text{mm}$ とした。
- [0067] また、本発明鋼及び比較鋼の降伏応力YSを求めた。具体的には、各鋼の肉厚中心部から長手方向に平行部径6mm及び平行部長さ40mmの丸棒引張試験片を2

本作成し、作成した丸棒引張試験片を用いて常温で引張試験を行った。各鋼の降伏応力YSは、2本の丸棒引張試験片の降伏応力YSの平均により求めた。

[0068] [試験結果]

本発明鋼1〜14においては、いずれも割れ面積率CARが3%よりも低くなった。よって、TiNの大きさを30 μ m以下とすることで、割れ面積率を3%未満に抑えられた。

[0069] 一方、比較鋼A〜Fでは、いずれも割れ面積率CARが3%を超えていた。溶鋼段階での製造条件(A)〜(C)のいずれかを満たしていないことに起因してTiNの大きさが30 μ mを超えたため、割れ面積率が大きくなった。

[0070] また、本発明鋼1〜4の降伏応力YSが453〜470MPaであるのに対し、Cr, Mo, Nb, V, Bを添加した本発明鋼5〜10の降伏応力YSは523〜601MPaとなっており、鋼材の強度が上昇した。

[0071] さらに、本発明鋼5〜10の割れ面積率CARは1%未満となった。すなわち、これらの元素を添加することで、鋼材の強度は上昇し、かつ、HICの抑制効果は阻害されなかった。

[0072] さらに、Cu, Niを添加した本発明鋼11〜13でも、割れ面積率CARを1%未満に抑制できた。

[0073] 本発明鋼14はCr及びMoを添加し、さらにCr及びNiを添加している。これらの元素を添加することで、鋼材の強度は560MPaに上昇し、かつ、割れ面積率も1%未満に抑制された。

実施例 2

[0074] 組成及び鋼中のTiNの大きさが表3の値である本発明鋼及び比較鋼の継目無ラインパイプを製造し、実施例1と同様に、各鋼材の割れ面積率CAR及び降伏応力YSを調査した。

[表3]

	組成 (残部Fe及び不純物 単位は質量%)													製造条件			YS (MPa)	CAR (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Cr	Mo	Nb	V	B	Cu			Ni	Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)	TIN (μm)	
本 発 明	NO	15	0.05	0.17	1.01	0.008	0.0034	0.091	0.005	0.014	0.0061	0.0034							0.15	1.4	450	27	456	2.5
	16	0.07	0.14	0.99	0.007	0.0031	0.075	0.005	0.015	0.0062	0.0041							0.20	1.5	150	18	450	0.2	
	17	0.08	0.22	0.98	0.009	0.0029	0.061	0.003	0.016	0.0059	0.0045							0.13	1.2	100	12	457	0.6	
	18	0.09	0.17	1.12	0.007	0.0031	0.042	0.005	0.015	0.0040	0.0038							0.14	1.5	250	10	457	0.0	
	19	0.07	0.16	1.43	0.007	0.0021	0.031	0.003	0.017	0.0059	0.0049							0.11	1.2	250	15	456	0.0	
	20	0.08	0.21	1.69	0.006	0.0035	0.026	0.004	0.014	0.0043	0.0034							0.13	1.3	250	11	461	0.2	
	21	0.07	0.22	1.79	0.005	0.0034	0.033	0.005	0.013	0.0051	0.0035							0.11	1.4	250	12	468	0.3	
	22	0.05	0.15	1.41	0.009	0.0019	0.026	0.002	0.020	0.0041	0.0043	0.41						0.12	1.2	100	12	543	0.0	
	23	0.06	0.18	1.44	0.007	0.0024	0.024	0.002	0.016	0.0038	0.0038		0.28					0.11	1.2	220	13	546	0.0	
	24	0.04	0.19	1.31	0.011	0.0023	0.023	0.003	0.011	0.0043	0.0041			0.025				0.12	1.2	220	17	522	0.3	
鋼	25	0.07	0.16	1.32	0.007	0.0011	0.022	0.002	0.014	0.0044	0.0038				0.06			0.13	1.2	240	15	556	0.3	
	26	0.04	0.18	1.30	0.012	0.0022	0.034	0.003	0.015	0.0046	0.0045					0.0003		0.16	1.3	340	19	565	0.5	
	27	0.09	0.11	1.29	0.006	0.0023	0.026	0.002	0.013	0.0039	0.0044	0.48	0.31	0.021	0.038	0.0002		0.14	1.2	120	16	580	0.4	
	28	0.05	0.20	1.33	0.008	0.0015	0.039	0.002	0.015	0.0064	0.0046						0.31	0.13	1.2	120	12	455	0.2	
	29	0.08	0.19	1.42	0.005	0.0024	0.025	0.003	0.016	0.0051	0.0039						0.21	0.15	1.3	340	18	449	0.6	
	30	0.07	0.18	1.34	0.007	0.0029	0.024	0.003	0.017	0.0062	0.0034						0.28	0.22	1.4	150	14	455	0.4	
	31	0.04	0.23	1.35	0.009	0.0018	0.023	0.003	0.018	0.0062	0.0036	0.51	0.34	0.021	0.041		0.31	0.21	1.5	1.3	200	13	586	0.3
	G	0.08	0.16	0.97	0.011	0.0029	0.055	0.011	0.015	0.0041	0.0042							0.27	1.6*	250	38	450	4.8	
	H	0.09	0.22	0.97	0.008	0.0036	0.044	0.012	0.014	0.0051	0.0043							0.45*	1.4	200	45	456	8.0	
	I	0.08	0.17	0.99	0.007	0.0011	0.061	0.002	0.013	0.0055	0.0041							0.12	1.0*	250	43	455	5.1	
比較鋼	J	0.07	0.23	1.02	0.008	0.0014	0.043	0.002	0.015	0.0046	0.0039							0.05*	1.3	150	38	456	3.5	

*は好ましい製造条件範囲外

[0075] 本発明鋼15〜31は以下のように製造した。初めに、表3中の製造条件で製錬され

た溶鋼を用いて連続鋳造によりビレットを製造した。次にビレットを1200ー1250℃に加熱後、傾斜ロール穿孔圧延機により熱間圧延し、継目無ラインパイプに製造した。その後850ー950℃に加熱後水冷し、さらに500℃ー700℃に加熱後放冷した。

[0076] 各鋼材中のTiNの大きさの測定法と、耐HIC性及び強度の評価試験方法とは実施例1と同じである。

[0077] なお、本発明鋼15ー31のTiNの大きさは、本発明で規定する30 μ mよりも小さい値となった。

[0078] 比較鋼GーJは、化学組成は本発明鋼と同様であるが、製造条件(A)ー(C)のいずれかが不適切であるため、TiNの大きさが本発明で規定する30 μ mよりも大きくなった。具体的には、比較鋼G及びIは、CaO／Al₂O₃重量比(スラグ組成)が1.2ー1.5の範囲外であった。また、比較鋼H及びJは、Ca添加量が0.1ー0.3kg／tonの範囲外であった。その他の製造工程は本発明鋼15ー31と同じである。

[0079] [試験結果]

本発明鋼15ー31においては、いずれも割れ面積率CARが3%よりも低くなった。よって、実施例1と同様に、TiNの大きさを30 μ m以下とすることで、割れ面積率を3%未満に抑えられた。

[0080] 一方、比較鋼GーJにおいては、溶鋼段階での製造条件(A)ー(C)のいずれかを満たしていないことに起因してTiNの大きさが30 μ mを超えたため、割れ面積率CARが3%を超えた。

[0081] また、Cr, Mo, Nb, V, Bを添加した本発明鋼22ー27の降伏応力YSは522ー580MPaとなっており、これらの元素を添加しない本発明鋼15ー21よりも鋼材の強度が上昇した。さらに、水素の侵入を抑制する元素であるCu, Niを添加した本発明鋼28ー30も、割れ面積率CARを1%未満に抑制できた。本発明鋼31は、Cr, Mo, Nb及びVにより降伏応力YSが586MPaに上昇した。さらに割れ面積率CARも抑制された。

[0082] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施するこ

とが可能である。

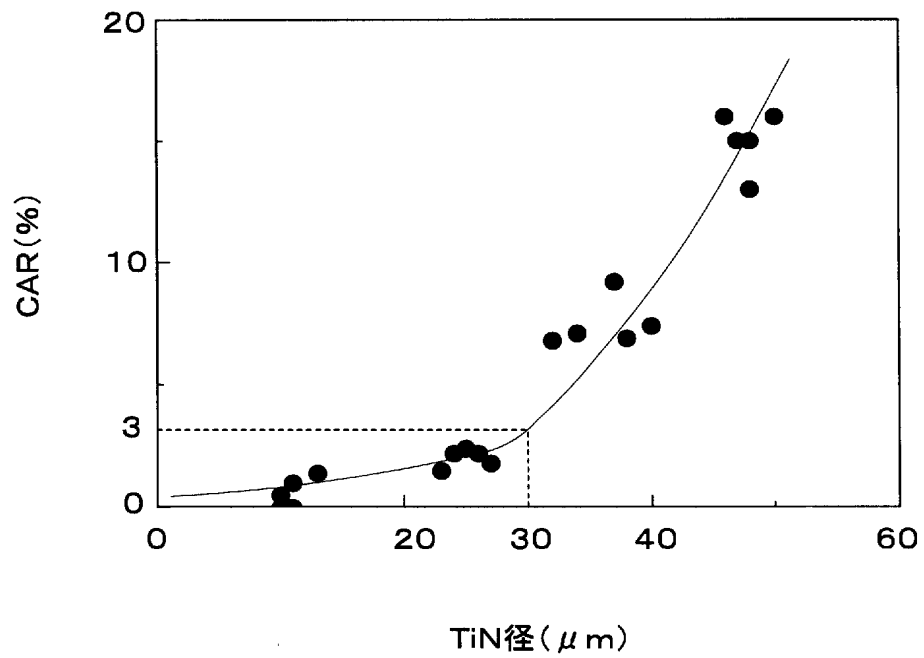
産業上の利用可能性

[0083] 本発明によるラインパイプ用鋼材は、原油や天然ガスを搬送するラインパイプに利用可能である。

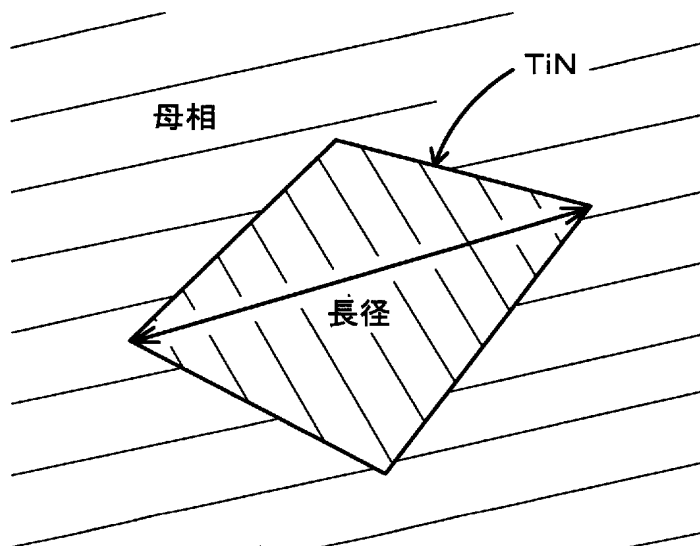
請求の範囲

- [1] 質量%で、C:0.03〜0.15%、Si:0.05〜1.0%、Mn:0.5〜1.8%、P:0.015%以下、S:0.004%以下、O(酸素):0.01%以下、N:0.007%以下、Sol. Al:0.01〜0.1%、Ti:0.024%以下、Ca:0.0003〜0.02%を含有し、残部はFe及び不純物からなるラインパイプ用鋼材であって、
前記ラインパイプ用鋼材中に介在物として存在するTiNの大きさが $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。
- [2] 請求項1に記載のラインパイプ用鋼材であってさらに、Cu:0.1〜0.4%、Ni:0.1〜0.3%のうちの1種以上を含有することを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。
- [3] 請求項1又は請求項2に記載のラインパイプ用鋼材であってさらに、Cr:0.01〜1.0%、Mo:0.01〜1.0%、V:0.01〜0.3%、B:0.0001〜0.001%、Nb:0.003〜0.1%のうちの1種以上を含有することを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。
- [4] 請求項1〜請求項3のいずれか1項に記載のラインパイプ用鋼材を用いて製造されるラインパイプ。

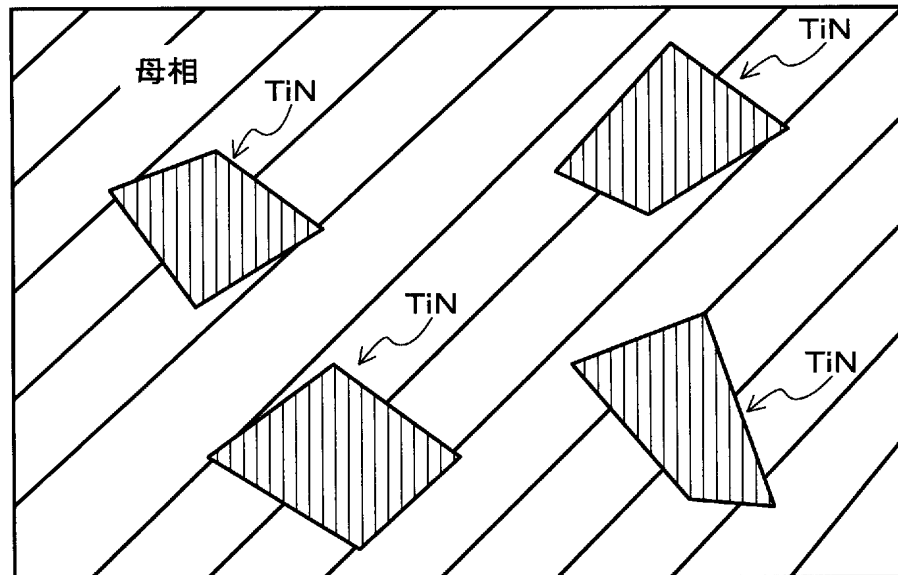
[図1]



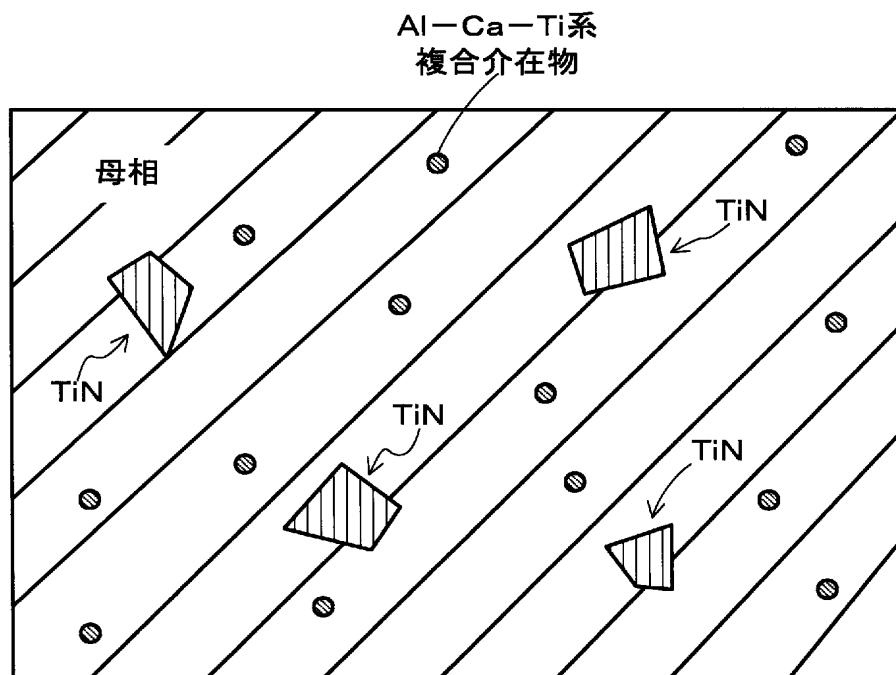
[図2]



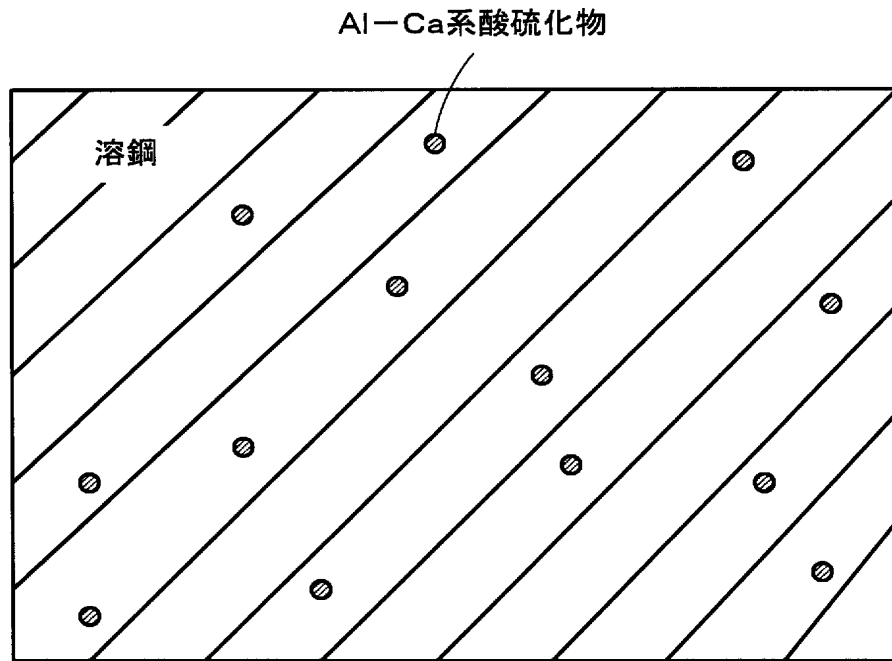
[図3A]



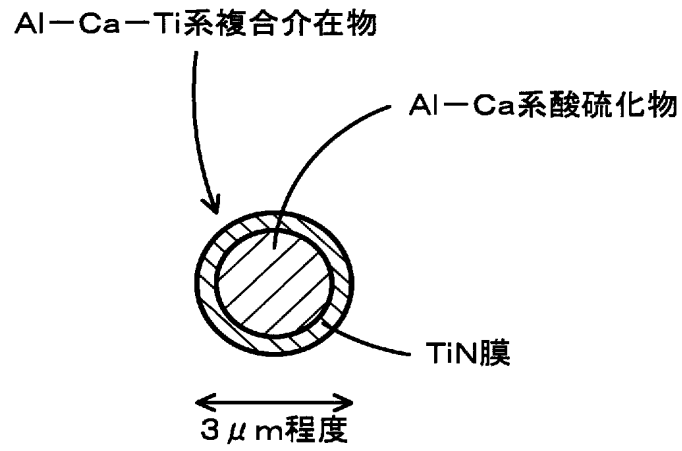
[図3B]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/14, C22C38/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22C38/00-60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-30391 B2 (Kobe Steel, Ltd.), 05 April, 1995 (05.04.95), Page 3, column 6, lines 29 to 32 (Family: none)	1-4
A	JP 6-25743 A (Nippon Steel Corp.), 01 February, 1994 (01.02.94), (Family: none)	1-4
A	JP 2003-213366 A (Nippon Steel Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2004 (06.09.04)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-26164 B2 (Nippon Steel Corp.), 11 July, 1980 (11.07.80), & SE 7409807 A & DE 2436419 A & US 3904447 A & GB 1473934 A	1-4
A	JP 63-103051 A (Kawasaki Steel Corp.), 07 May, 1988 (07.05.88), (Family: none)	1-4
A	JP 2003-342675 A (Nippon Steel Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/14, C22C38/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-30391 B2 (株式会社神戸製鋼所) 1995. 04. 05, 第3頁第6欄第29~32行 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 6-25743 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 02. 01 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2003-213366 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 07. 30 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 2004

国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 55-26164 B2 (新日本製鐵株式会社) 1980. 07. 11 &SE 7409807 A&DE 2436419 A &US 3904447 A&GB 1473934 A	1-4
A	JP 63-103051 A (川崎製鐵株式会社) 1988. 05. 07 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-342675 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 12. 03 (ファミリーなし)	1-4